

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of :

BONNET, Anthony et al.

Serial No. :

Filed : July 16, 2003

For : COMPOSITION COEXTRUDABLE WITH PVDF

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s),  
benefit of priority of each of which is claimed under 35 U.S.C. § 119:

COUNTRY	APPLICATION NO.	FILING DATE
France	02.09024	July 17, 2002
France	02.11991	September 27, 2002

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is hereby authorized to charge fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 which may be required to facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3402.

Respectfully submitted,



I. William Millen, Reg. No. 19,544  
Attorney/Agent for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO  
& BRANIGAN, P.C.  
Arlington Courthouse Plaza I  
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400  
Arlington, Virginia 22201  
Telephone: (703) 243-6333  
Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.: ATOCM-336

Date: July 16, 2003



## RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 626610  
FR 0211991

<b>DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS</b>		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI										
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes												
A	US 3 524 906 A (MILLER CHARLES HARTLEY JR ET AL) 18 août 1970 (1970-08-18) * colonne 3, ligne 25 - ligne 30 * ----	1	C08L33/12 B32B27/30										
A	EP 0 306 385 A (NORSOLOR SA) 8 mars 1989 (1989-03-08) * revendications; exemples 2,3 * -----	1											
DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.Cl.7)													
C08J B32B C08L													
<p style="text-align: center;">2</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%;">Date d'achèvement de la recherche</td> <td style="width: 50%;">Examinateur</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">13 mai 2003</td> <td style="text-align: center;">Schueler, D</td> </tr> <tr> <td colspan="2"> <b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b> </td> </tr> <tr> <td colspan="2">           X : particulièrement pertinent à lui seul            Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie            A : arrière-plan technologique            O : divulgation non-écrite            P : document intercalaire         </td> </tr> <tr> <td colspan="2">           T : théorie ou principe à la base de l'invention            E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.            D : cité dans la demande            L : cité pour d'autres raisons            &amp; : membre de la même famille, document correspondant         </td> </tr> </table>				Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	13 mai 2003	Schueler, D	<b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b>		X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
Date d'achèvement de la recherche	Examinateur												
13 mai 2003	Schueler, D												
<b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b>													
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire													
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant													

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0211991 FA 626610**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 13-05-2003

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 3524906	A	18-08-1970	AUCUN		
EP 0306385	A	08-03-1989	FR 2620127 A1 AT 72822 T BR 8804137 A CA 1310152 A1 DE 3868567 D1 EP 0306385 A1 ES 2037858 T3 GR 3004221 T3 JP 1070549 A JP 2868523 B2 KR 9607318 B1 US 4868036 A	10-03-1989 15-03-1992 02-05-1989 10-11-1992 02-04-1992 08-03-1989 01-07-1993 31-03-1993 16-03-1989 10-03-1999 30-05-1996 19-09-1989	



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 24 JUIN 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Martine PLANCHE". The signature is enclosed within a decorative oval border.

Martine PLANCHE

**INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE**

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

1er dépôt

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

### REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

09 540 W /260899

<small>REMISE DES PIÈCES</small> <b>Réserve à l'INPI</b> <b>DATE</b> <b>17 JUIL 2002</b> <b>LIEU</b> <b>75 INPI PARIS</b> <small>N° D'ENREGISTREMENT</small> <small>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI</small> <small>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE</small> <small>PAR L'INPI</small> <b>Vos références pour ce dossier</b> <i>( facultatif )</i> AM 1871 HN/EVE		<b>1</b> <b>NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> <small>À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</small> ATOFINA Mr Henry NEEL - Département Propriété Industrielle 4-8, Cours Michelet La Défense 10 92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX	
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2</b> <b>NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>			
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date   / /   / /   / /
		N°	Date   / /   / /   / /
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		N°	Date   / /   / /   / /
<b>3</b> <b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) <b>COMPOSITION COEXTRUDABLE AVEC LE PVDF</b>			
<b>4</b> <b>DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date   / /   / /   / /   N° Pays ou organisation Date   / /   / /   / /   N° Pays ou organisation Date   / /   / /   / /   N° <input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »</b>	
<b>5</b> <b>DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé « Suite »</b>	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique		S.A.	
N° SIREN		3 . 1 . 9 . 6 . 3 . 2 . 7 . 9 . 0 .	
Code APE-NAF			
Adresse	4-8, Cours Michelet		
	Rue		
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone <i>( facultatif )</i>		01.49.00.80.80	
N° de télécopie <i>( facultatif )</i>		01.49.00.80.87	

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES	Réervé à l'INPI
17 JUIL 2002	
DATE	
LIEU	75 INPI PARIS
N° D'ENREGISTREMENT	0209024
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

DB 540 W /260899

<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>( facultatif )</i>		AM 1871 HN/EVE
<b>6 MANDATAIRE</b>		
Nom		NEEL
Prénom		Henry
Cabinet ou Société		ATOFINA
N ° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		10633
Adresse	Rue	4-8, Cours Michelet
	Code postal et ville	92800 PUTEAUX
Nº de téléphone <i>( facultatif )</i>		01.49.00.80.65
Nº de télécopie <i>( facultatif )</i>		01.49.00.80.87
Adresse électronique <i>( facultatif )</i>		henry-andre.neel@atofina.com
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non <b>Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée</b>
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance		<b>Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		
		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention ( <i>joindre un avis de non-imposition</i> ) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt ( <i>joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence</i> ):
<b>Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes</b>		
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>
Henry NEEL		L. MARIELLO

COMPOSITION COEXTRUDABLE AVEC LE PVDF

[Domaine de l'invention]

5

Le PVDF (polyfluorure de vinylidène) en raison de sa très bonne résistance aux intempéries, au rayonnement et aux produits chimiques est utilisé pour protéger des objets ou des matériaux. De plus il est apprécié pour son aspect brillant et sa résistance aux graffitis. On est donc amené à revêtir 10 toutes sortes de substrats avec un film de PVDF. Cependant le PVDF adhère très mal sur la plupart des substrats, il est donc nécessaire de disposer une composition adhésive entre le PVDF et le substrat. La présente invention concerne cette composition.

Avantageusement cette composition est coextrudée avec le PVDF pour 15 former un film bicouche puis ce film est ensuite fixé sur le substrat par exemple par pressage à chaud. On peut aussi disposer le film bicouche dans un moule, la couche de PVDF étant disposée contre la paroi du moule, puis injecter le substrat à l'état fondu dans le moule. On peut aussi, selon la nature du substrat, coextruder le PVDF, la composition adhésive et le substrat pour 20 obtenir directement le substrat revêtu de PVDF et la composition adhésive étant entre le PVDF et le substrat.

[L'art antérieur et le problème technique]

25 Le brevet **GB 1578517** décrit de l'ABS revêtu par un film de PVDF, une couche de polyuréthane peut être disposée entre le PVDF et l'ABS.

Le brevet **US 4226904** décrit du PMMA recouvert par un film de PVDF. Pour améliorer l'adhésion on dépose sur le film de PVDF une solution de PMMA dans le dimethylformamide et après évaporation du solvant on presse le 30 film de PVDF sur le PMMA.

Le brevet **US 4415519** décrit un substrat en ABS ou en PVC recouvert par un film de PVDF, un adhésif est disposé entre le PVDF et le substrat. Cet adhésif peut être soit du PMMA soit un mélange en poids de 40% de PMMA,

30% de PVDF et 30% d'ABS soit encore un mélange en poids de 30% de PMMA, de 40% d'un dérivé polyacrylique et de 30% d'ABS.

Le brevet **US 4364886** décrit un substrat en ABS ou en polyester insaturé recouvert par un film de PVDF, un adhésif est disposé entre le PVDF et le substrat. Cet adhésif est un mélange en poids de 30% de PMMA, de 40% d'un élastomère acrylique et de 30% d'ABS.

Le brevet **US 5242976** décrit une composition coextrudable avec le PVDF pour le faire adhérer sur des substrats. La composition est un mélange en poids de 27 à 50% de PMMA, de 17,5 à 36,5% de PVDF et de 25 à 47,45% d'un élastomère acrylique.

Dans tous ces arts antérieurs ci dessus il n'est pas fait mention d'additifs anti UV dans la composition adhésive.

Le brevet **EP 733 475 B1** décrit des substrats revêtus de PVDF, la structure comprend successivement le substrat, une couche adhésive, une couche de PVDF rendue opaque aux UV et au rayonnement visible et une couche de PVDF. On obtient la couche de PVDF opaque en ajoutant au PVDF un produit choisi parmi les oxydes de métaux, les pigments et les benzophénones. Les exemples n'illustrent que le PVDF chargé avec 15% en poids d'oxyde de zinc.

Le brevet **US 5256472** décrit des films bicouches comprenant une première couche constituée essentiellement de PVDF et d'une quantité minoritaire de PMMA et une deuxième couche destinée à assurer l'adhésion sur un substrat. Cette couche adhésive est constituée en poids de 50 à 95 (de préférence 70 à 90) parties de PMMA, de 5 à 50 (de préférence 10 à 30) parties de PVDF et de 0,1 à 15 parties d'un absorbeur UV. Il est expliqué que la présence de l'absorbeur UV est nécessaire parce que cette couche adhésive est sensible au rayonnement et que si on ne met pas d'absorbeur UV alors l'adhésif se détruit et la couche constituée essentiellement de PVDF se décolle du substrat. Le PMMA désigne les homopolymères du méthacrylate de méthyle ou les copolymères du méthacrylate de méthyle avec un monomère copolymérisable et aussi les mélanges avec un caoutchouc acrylate (acrylate rubber) mais sans préciser les proportions de PMMA et de caoutchouc. Il est

précisé aussi que si la proportion de PMMA est inférieure à 50 parties il y a exsudation de l'anti UV. Ce document ne le précise pas mais on a découvert que cette exsudation nuit à la transparence des films et surtout provoque un décollement. De plus ces films n'ont aucune tenue mécanique ce qui rend leur manipulation difficile. Il est nécessaire que la couche adhésive contienne un élastomère, en effet sans élastomère l'adhésion n'est pas bonne et le film n'a pas de tenue mécanique. Selon l'enseignement de **US 5242976** déjà cité cette proportion doit être entre 25 et 47,45% mais ces proportions provoquent un défaut de résistance au rayonnement.

10 On a maintenant trouvé une composition coextrudable avec le PVDF telle que les anti UV n'exsudent plus, telle que le film bicouche PVDF / composition coextrudable ait une bonne tenue mécanique, qui provoque une excellente adhésion de la couche de PVDF sur le substrat et qui résiste au rayonnement.

15

[Brève description de l'invention]

La présente invention concerne une composition coextrudable avec le PVDF et comprenant :

20

- 20 à 40 parties de PVDF,
- 40 à 60 parties de PMMA,
- 5 à 18 parties d'un élastomère acrylique,
- 1 à 4 parties d'un absorbeur UV,
- le total faisant 100 parties.

25

L'invention concerne aussi des films coextrudés constitués :

- d'une couche de la composition coextrudable précédente (aussi appelée couche adhésive) et directement attachée à celle ci,
- une couche à base de PVDF comprenant comme constituants principaux 50 à 100 parties de PVDF pour respectivement 50 à 0 parties de PMMA (cette couche est aussi appelée par simplification "couche de PVDF").

Selon une deuxième forme de l'invention la couche de PVDF se présente sous forme de 2 couches :

- 5 • l'une disposée contre la couche coextrudable et comprenant comme constituants principaux 50 à 75 parties de PVDF pour respectivement 50 à 25 parties de PMMA,
- l'autre (appelée aussi couche extérieure) comprenant comme constituants principaux 75 à 100 parties de PVDF pour respectivement 25 à 0 parties de PMMA.

10

Ces films présentent des propriétés mécaniques suffisantes pour permettre leur manipulation, leur mise en œuvre et leur utilisation comme revêtement transparent à la lumière visible mais opaque aux rayonnements UV.

15

L'invention concerne aussi les substrats revêtus de ce film, la composition coextrudable (adhésive) étant disposée contre le substrat.

[Description détaillée de l'invention]

20

S'agissant du PVDF on désigne ainsi les PVDF, homopolymères du fluorure de vinylidène (VF2) et les copolymères du fluorure de vinylidène (VF2) contenant de préférence au moins 50 % en poids de VF2 et au moins un autre monomère copolymérisable avec le VF2. Avantageusement le comonomère est fluoré, il peut être choisi par exemple parmi le fluorure de vinyle; le trifluoroethylene (VF3); le chlorotrifluoroethylene (CTFE); le 1,2-difluoroethylene; le tetrafluoroethylene (TFE); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) ethers tels que le perfluoro(methyl vinyl)ether (PMVE), le perfluoro(ethyl vinyl) ether (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) ether (PPVE); le perfluoro( 1,3 -dioxole); le perfluoro(2,2-dimethyl- 1,3 -dioxole) (PDD). De préférence le comonomère éventuel est choisi parmi le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), l'hexafluoropropylène (HFP), le trifluoroéthylène (VF3) et le tétrafluoroéthylène (TFE).

Avantageusement, le PVDF a une viscosité allant de 100 Pa.s à 2000 Pa.s, la viscosité étant mesurée à 230°C, à un gradient de cisaillement de 100 s<sup>-1</sup> à l'aide d'un rhéomètre capillaire. En effet, ces PVDF sont bien adaptés à l'extrusion et à l'injection. De préférence, le PVDF a une viscosité allant de 300 5 Pa.s à 1200 Pa.s, la viscosité étant mesurée à 230°C, à un gradient de cisaillement de 100s<sup>-1</sup> à l'aide d'un rhéomètre capillaire.

S'agissant du PMMA on désigne ainsi les homopolymères du méthacrylate de méthyle et les copolymères contenant au moins 50% en poids 10 de méthacrylate de méthyle. A titre d'exemple de comonomère on peut citer par exemple les (méth)acrylates d'alkyle, l'acrylonitrile, le butadiène, le styrène, l'isoprène. Des exemples de (méth)acrylates d'alkyle sont décrits dans KIRK-OTHMER, Encyclopedia of chemical technology, 4 ème édition dans le Vol 1 pages 292-293 et dans le Vol 16 pages 475-478. Avantageusement le PMMA 15 peut contenir 0 à 20% en poids et de préférence 5 à 15% d'acrylate de méthyle et/ou d'acrylate d'éthyle. Le PMMA peut être fonctionnalisé c'est à dire qu'il contient par exemple des fonctions acide, chlorure d'acide, alcool, anhydride. Ces fonctions peuvent être introduites par greffage ou par copolymérisation. Avantageusement c'est une fonction acide apportée par le comonomère acide 20 acrylique. Deux fonctions acide acrylique voisines peuvent se déshydrater pour former un anhydride. La proportion de fonctions peut être de 0 à 15% en poids du PMMA comprenant les fonctions éventuelles.

Le MVI (melt volume index ou indice de fluidité en volume à l'état fondu) du PMMA peut être compris entre 2 et 15 cm<sup>3</sup>/10 min mesuré à 230°C sous 25 une charge de 3,8 kg.

S'agissant de l'élastomère acrylique on désigne ainsi les élastomères à base d'au moins un monomère choisi parmi l'acrylonitrile, les (meth)acrylate d'alkyle et les core shell (cœur écorce). S'agissant du copolymère cœur – 30 écorce il se présente sous la forme de fines particules ayant un cœur en élastomère et au moins une écorce thermoplastique, la taille des particules est en général inférieure au µm et avantageusement comprise entre 50 et 300 nm.

A titre d'exemple de cœur on peut citer les homopolymères de l'isoprène ou du butadiène, les copolymères de l'isoprène avec au plus 30% en moles d'un monomère vinylique et les copolymères du butadiène avec au plus 30% en moles d'un monomère vinylique. Le monomère vinylique peut être le styrène,

5 un alkylstyrène, l'acrylonitrile ou un (meth)acrylate d'alkyle. Une autre famille de cœur est constituée par les homopolymères d'un (meth)acrylate d'alkyle et les copolymères d'un (meth)acrylate d'alkyle avec au plus 30% en moles d'un monomère choisi parmi un autre (meth)acrylate d'alkyle et un monomère vinylique. Le (meth)acrylate d'alkyle est avantageusement l'acrylate de butyle.

10 Le monomère vinylique peut être le styrène, un alkylstyrène, l'acrylonitrile, le butadiène ou l'isoprène. Le cœur du copolymère cœur écorce peut être réticulé en tout ou partie. Il suffit d'ajouter des monomères au moins difonctionnels au cours de la préparation du cœur, ces monomères peuvent être choisis parmi les esters poly(meth)acryliques de polyols tels que le di(meth)acrylate de butylène

15 et le trimethylol propane trimethacrylate. D'autres monomères difonctionnels sont par exemple le divinylbenzène, le trivinylbenzène, l'acrylate de vinyle et le methacrylate de vinyle. On peut aussi réticuler le cœur en y introduisant, par greffage ou comme comonomère pendant la polymérisation, des monomères fonctionnels insaturés tels que des anhydrides d'acides carboxyliques

20 insaturés, des acides carboxyliques insaturés et des époxydes insaturés. On peut citer à titre d'exemple l'anhydride maleique, l'acide (meth)acrylique et le méthacrylate de glycidyle.

L'écorce ou les écorces sont des homopolymères du styrène, d'un alkylstyrène ou du méthacrylate de méthyle ou des copolymères comprenant au moins 70% en moles de l'un de ces monomères précédents et au moins un comonomère choisi parmi les autres monomères précédents, un autre (meth)acrylate d'alkyle, l'acétate de vinyle et l'acrylonitrile. L'écorce peut être fonctionnalisée en y introduisant, par greffage ou comme comonomère pendant la polymérisation, des monomères fonctionnels insaturés tels que des anhydrides d'acides carboxyliques insaturés, des acides carboxyliques insaturés et des époxydes insaturés. On peut citer à titre d'exemple l'anhydride maleique, l'acide (meth)acrylique et le méthacrylate de glycidyle. A titre

d'exemple on peut citer des copolymères cœur – écorce ayant une écorce en polystyrène et des copolymères cœur – écorce ayant une écorce en PMMA. Il existe aussi des copolymères cœur – écorce ayant deux écorces , l'une en polystyrène et l'autre à l'exterieur en PMMA. Des exemples de copolymère ainsi que leur procédé de préparation sont décrits dans les brevets suivants : US 4 180 494, US 3 808 180, US 4096 202, US 4 260 693, US 3 287 443, US 3 657 391, US 4 299 928, US 3 985 704, US5773520.

Avantageusement le cœur représente, en poids, 70 à 90% du copolymère cœur écorce et l'écorce 30 à 10%.

10 A titre d'exemple de copolymère on peut citer celui constitué (i) de 75 à 80 parties d'un cœur comprenant en moles au moins 93% de butadiène, 5% de styrène et 0,5 à 1% de divinylbenzène et (ii) de 25 à 20 parties de deux écorces essentiellement de même poids l'une intérieure en polystyrène et l'autre extérieure en PMMA.

15 A titre d'autre exemple on peut citer ceux ayant un cœur en poly(acrylate de butyle) ou en copolymère de l'acrylate de butyle et du butadiène et une écorce en PMMA.

Tous ces copolymères cœur écorce sont parfois appelés mou / dur à cause du cœur en élastomère.

20 Il existe aussi d'autres types de copolymères cœur écorce tels que les dur / mou / dur c'est à dire qu'ils ont dans cet ordre un cœur dur, une écorce molle et une écorce dure. Les parties dures peuvent être constituées des polymères de l'écorce des mou / dur précédents et la partie molle peut être constituée des polymères du cœur des mou / dur précédents.

25 On peut citer par exemple ceux constitués dans cet ordre :  
d'un cœur en copolymère du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle,  
d'une écorce en copolymère de l'acrylate de butyle et du styrène,  
d'une écorce en copolymère du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle.

30 Il existe encore d'autres types de copolymères cœur écorce tels que les dur (le cœur) / mou / mi dur. Par rapport aux précédents la différence vient de l'écorce extérieure "mi dur" qui est constituée de deux écorces : l'une

intermédiaire et l'autre extérieure. L'écorce intermédiaire est un copolymère du méthacrylate de méthyle, du styrène et d'au moins un momère choisi parmi les acrylates d'alkyle, le butadiène et l'isoprène. L'écorce extérieure est un PMMA homopolymère ou copolymère.

5        On peut citer par exemple ceux constitués dans cet ordre :  
d'un cœur en copolymère du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate d'éthyle,  
d'une écorce en copolymère de l'acrylate de butyle et du styrène,  
d'une écorce en copolymère du méthacrylate de méthyle, de l'acrylate de butyle  
et du styrène,

10      d'une écorce en copolymère du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate  
d'éthyle.

En choisissant les proportions d'élastomère acrylique il faut tenir compte de celui qui peut être déjà contenu dans le PMMA. En effet il existe des qualités commerciales de PMMA dites "qualité choc" qui contiennent des modifiants choc acryliques le plus souvent de type cœur écorce. Ces modifiants choc acryliques peuvent aussi être présents dans le PMMA parce qu'ils ont été introduits au cours de sa polymérisation ou préparés simultanément au cours de sa polymérisation.

20       S'agissant de l'absorbeur UV ces produits sont connus en eux mêmes. De tels produits sont cités dans le brevet US 5256472. On utilise avantageusement les benzotriazoles et les benzophénones. A titre d'exemple on peut utiliser les Tinuvin® 213 ou Tinuvin® 109 et de façon préférable Tinuvin® 234 de la société Ciba Speciality Chemicals.

25       La composition coextrudable avec le PVDF comprend avantageusement:

- 25 à 35 parties de PVDF,
- 45 à 55 parties de PMMA,
- 8 à 18 parties d'un élastomère acrylique,

30       • 2 à 3 parties d'un absorbeur UV,  
• le total faisant 100 parties.

La composition coextrudable avec le PVDF comprend de préférence:

- 30 à 35 parties de PVDF,
- 50 à 55 parties de PMMA,
- 8 à 12 parties d'un élastomère acrylique,
- 5 • 2 à 3 parties d'un absorbeur UV,
- le total faisant 100 parties.

La composition coextrudable peut être préparée par mélange du PVDF, du PMMA et de l'élastomère acrylique à l'état fondu dans lequel on ajoute 10 l'absorbeur UV. On utilise avantageusement les dispositifs de mélange des thermoplastiques.

S'agissant du film coextrudé constitué de la composition coextrudable et de la couche de PVDF l'épaisseur de la couche de PVDF est avantageusement comprise entre 2 et 50 µm et celle de la composition coextrudable entre 10 et 15 100 µm.

Avantageusement la couche à base de PVDF comprend comme constituants principaux 70 à 100 parties de PVDF pour respectivement 30 à 0 parties de PMMA et de préférence 75 à 85 parties de PVDF pour respectivement 25 à 15 parties de PMMA.

20

Selon une deuxième forme de l'invention la couche de PVDF se présente sous forme de 2 couches :

- l'une disposée contre la couche coextrudable et comprenant comme constituants principaux 50 à 75 parties de PVDF pour respectivement 50 à 25 parties de PMMA,
- 25 • l'autre (appelée aussi couche extérieure) comprenant comme constituants principaux 75 à 100 parties de PVDF pour respectivement 25 à 0 parties de PMMA

30 C'est à dire que les films de l'invention comprennent dans l'ordre :

- une couche coextrudable de la composition de l'invention (la couche adhésive),

- une couche disposée contre la couche coextrudable et comprenant comme constituants principaux 50 à 75 parties de PVDF pour respectivement 50 à 25 parties de PMMA,
- une couche (appelée aussi couche extérieure) comprenant comme constituants principaux 75 à 100 parties de PVDF pour respectivement 25 à 0 parties de PMMA.

5 Avantageusement la couche disposée contre la couche coextrudable comprend comme constituants principaux 50 à 65 parties de PVDF pour respectivement 50 à 35 parties de PMMA.

10 Avantageusement la couche (appelée aussi couche extérieure) comprend comme constituants principaux 85 à 100 parties de PVDF pour respectivement 15 à 0 parties de PMMA et de préférence 90 à 100 parties de PVDF pour respectivement 10 à 0 parties de PMMA.

15 L'épaisseur de la couche de composition coextrudable est avantageusement comprise entre 10 et 100 µm et celle de chacune des autres couches est avantageusement comprise entre 2 et 50µm.

20 L'invention concerne aussi les substrats revêtus de ce film, la composition coextrudable étant disposée contre le substrat.

**S'agissant du substrat** on peut citer à titre d'exemple :

- les polymères chlorés : PVC, PVC plastifié, PE chloré
- les polymères et copolymères contenant du styrène tel que ABS, SAN, PS,
- 25 • les polyesters saturés (PET, PBT, ...) et copolyesters ou mélanges, les résines polyesters insaturées (SMC),
- les résines époxy et phénoliques,
- les copolymères de l'éthylène et d'alkylacrylate ou d'acétate (EMA, EVA) fonctionnalisés ou non,
- 30 • les PA (polyamides) et CoPA (copolymides), PEBA, polyesteramides et TPU (polyurethane thermoplastique, abréviation de Thermoplastic polyurethane).

- EVOH (copolymère de l'éthylène et de l'alcool vinylique),
- l'aluminium, l'acier ou des mélanges de métaux,
- les composites à base de lignine,
- les composés acryliques (PMMA, ...),

5     • le verre,

- les mousses PVC, PU.

[Exemples]

10 On a utilisé les produits suivants :

**Kynar® 720** : PVDF homopolymère de la société ATOFINA et de MVI (Melt Volume Index ou indice de fluidité en volume à l'état fondu) 10 cm<sup>3</sup>/10 min (230°C , 5kg).

15     **Kynar® 740** : PVDF homopolymère de la société ATOFINA et de MVI (Melt Volume Index ou indice de fluidité en volume à l'état fondu) 1,1 cm<sup>3</sup>/10 min (230°C , 5kg).

**OROGLAS® BS8** : PMMA de la société ATOGLAS de MVI 4.5 cm<sup>3</sup>/10 min (230°C, 3.8kg) sous forme de perle contenant un comonomère acrylate de méthyle à hauteur de 12%.

20     **OROGLAS® V 825 T** : PMMA de la société ATOGLAS de MVI 2.5 cm<sup>3</sup>/10 min (230°C , 3,8kg).

**Tinuvin® 109** : absorbeur UV de type benzotriazole vendu par Ciba Speciality Chemicals.

25     **Tinuvin® 213** : absorbeur UV de type hydroxy phényl benzotriazole vendu par Ciba Speciality Chemicals.

**Tinuvin® 234** : absorbeur UV de type hydroxy phényl benzotriazole vendu par Ciba Speciality Chemicals.

30     **D320** : abréviation de Durastrength® D320, désigne un élastomère cœur écorce mou / dur dont le cœur est un copolymère de l'acrylate de butyle et du butadiène et l'écorce est en PMMA de dimension 80 nm vendu par la société CECA.

**Paraloïd®KM 355** : désigne un élastomère cœur écorce mou / dur dont le cœur est un homopolymère de l'acrylate de butyle et l'écorce est en PMMA de dimension 150 nm vendu par la société Rhom et Haas.

5 Les compositions dans les exemples sont en % poids.

Exemple 1 (selon l'invention)

Un film bicouche contenant une couche composée de 80% de PVDF Kynar  
10 720 et 20% d'altuglas BS8 de 15 µm d'épaisseur et un liant de 35 µm  
d'épaisseur suivant la formulation suivante :Kynar 720 31,8%, 51.7%  
d'altuglas BS8, 2.5% de Tinuvin 234 et 15% de D320, ce film présente un  
allongement rupture de 197%, un haze de 14 et après 7 jours passés en  
étuve aucune exsudation n'est observable. Ce film présente une absorbance  
15 UV suffisante pour son utilisation dans des applications extérieures.

Exemple 2 : (selon l'invention)

Un film bicouche contenant une couche composée de 80% de PVDF Kynar  
20 720 et 20% d'altuglas BS8 de 15 µm d'épaisseur et un liant de 35 µm  
d'épaisseur suivant la formulation suivante :Kynar 740 33,6%, 53.9%  
d'altuglas BS8, 2.5% de Tinuvin 234 et 10% de D320, ce film présente une  
allongement rupture de 210%, un haze de 11 et après 7 jours passés en  
étuve aucune exsudation n'est observable. Ce film présente une absorbance  
25 UV suffisante pour son utilisation dans des applications extérieures.

Exemple 3 : (selon l'invention)

Un film bicouche contenant une couche composée de 80% de PVDF Kynar  
30 740 et 20% d'altuglas BS8 de 15 µm d'épaisseur et un liant de 35 µm  
d'épaisseur suivant la formulation suivante :Kynar 740 33,6%, 53.9%

d'altuglas BS8, 2.5% de Tinuin 109 et 10% de D320, ce film présente une allongement rupture de 150%, un haze de 8 et après 7 jours passés en étuve aucune exsudation n'est observable. Ce film présente une absorbance UV suffisante pour son utilisation dans des applications extérieures.

5

Exemple 4 : (selon l'invention)

Un film bicouche contenant une couche composée de 80% de PVDF Kynar 740 et 20% d'altuglas BS8 de 15 µm d'épaisseur et un liant de 35 µm  
10 d'épaisseur suivant la formulation suivante :Kynar 740 33,6%, 53.9% d'altuglas BS8, 2.5% de Tinuin 213 et 10% de D320, ce film présente une allongement rupture de 150%, un haze de 6,5 et après 7 jours passés en étuve aucune exsudation n'est observable. Ce film présente une absorbance UV suffisante pour son utilisation dans des applications extérieures.

15

Exemple 5 : (Selon l'invention)

Un film bicouche contenant une couche composée de 80% de PVDF Kynar 740 et 20% d'altuglas BS8 1 de 5 µm d'épaisseur et un liant de 35 µm  
20 d'épaisseur suivant la formulation suivante :Kynar 740 33,6%, 53.9% d'altuglas BS8, 2.5% de Tinuin 234 et 10% de D320, ce film présente une allongement rupture de 150%, un haze de 6,5 et après 7 jours passés en étuve aucune exsudation n'est observable. Ce film présente une absorbance UV suffisante pour son utilisation dans des applications extérieures.

25

Exemple 6 : (comparatif)

Un film bicouche contenant une couche composée de 80% de PVDF Kynar 720 et 20% d'oroglas V825T de 15 µm d'épaisseur et un liant de 35 µm  
30 d'épaisseur suivant la formulation suivante :Kynar 720 32.5%, 32.5% d'oroglas V825T, 2.5% de Tinuin 234 et 32.5% de Paraloid KM355, ce

film présente une allongement rupture de 150%, un haze de 15 et après 1 jour passé en étuve une exsudation est observable. Ce film présente une absorbance UV non suffisante pour son utilisation dans des applications extérieures.

5

Exemple 7 : (Comparatif)

Un film bicouche contenant une couche composée de 80% de PVDF Kynar 720 et 20% d'oroglas V825T de 15  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et un liant de 35  $\mu\text{m}$  10 d'épaisseur suivant la formulation suivante :Kynar 720 32.5%, 32.5% d'oroglas V825T, 2.5% de Tinuvin 234 et 32.5% de Durastrength D320, ce film présente une allongement rupture de 150%, un haze de 15 et après 1 jour passé en étuve une exsudation est observable. Ce film présente une absorbance UV non suffisante pour son utilisation dans des applications 15 extérieures.

## REVENDICATIONS

1        Composition coextrudable avec le PVDF et comprenant :

- 20 à 40 parties de PVDF,
- 5        • 40 à 60 parties de PMMA,
- 5 à 18 parties d'un élastomère acrylique,
- 1 à 4 parties d'un absorbeur UV,
- le total faisant 100 parties.

10       2        Composition selon la revendication 1 dans laquelle les proportions sont avantageusement:

- 25 à 35 parties de PVDF,
- 45 à 55 parties de PMMA,
- 8 à 18 parties d'un élastomère acrylique,
- 15       • 2 à 3 parties d'un absorbeur UV,
- le total faisant 100 parties.

3        Composition selon la revendication 2 dans laquelle les proportions sont avantageusement:

- 20       • 30 à 35 parties de PVDF,
- 50 à 55 parties de PMMA,
- 8 à 12 parties d'un élastomère acrylique,
- 2 à 3 parties d'un absorbeur UV,
- le total faisant 100 parties.

25

4        Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle l'élastomère acrylique est un copolymère cœur écorce.

## REVENDICATIONS

1        Composition coextrudable avec le PVDF et comprenant :

- 20 à 40 parties de PVDF,
- 40 à 60 parties de PMMA,
- 5 à 18 parties d'un élastomère acrylique,
- 1 à 4 parties d'un absorbeur UV,
- le total faisant 100 parties.

10        2        Composition selon la revendication 1 dans laquelle les proportions sont avantageusement:

- 25 à 35 parties de PVDF,
- 45 à 55 parties de PMMA,
- 8 à 18 parties d'un élastomère acrylique,
- 2 à 3 parties d'un absorbeur UV,
- le total faisant 100 parties.

15        3        Composition selon la revendication 2 dans laquelle les proportions sont avantageusement:

- 30 à 35 parties de PVDF,
- 50 à 55 parties de PMMA,
- 8 à 12 parties d'un élastomère acrylique,
- 2 à 3 parties d'un absorbeur UV,
- le total faisant 100 parties.

20        4        Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle l'élastomère acrylique est un copolymère cœur écorce.

25        5        Composition selon la revendication 4 dans laquelle le copolymère cœur écorce est choisi parmi les mou / dur, les dur / mou / dur et les dur / mou / mi dur.

5        Composition selon la revendication 4 dans laquelle le copolymère cœur écorce est choisi parmi les mou / dur, les dur / mou / dur et les dur / mou / mi dur.

5        6        Films coextrudés constitués :

- d'une couche de la composition coextrudable selon l'une quelconque des revendications précédentes et directement attachée à celle ci,
- une couche à base de PVDF comprenant comme constituants principaux 50 à 100 parties de PVDF pour respectivement 50 à 0 parties de PMMA

10

7        Films selon la revendication 6 dans lesquels la couche à base de PVDF comme constituants principaux 70 à 100 parties de PVDF pour respectivement 30 à 0 parties de PMMA.

15

8        Films selon la revendication 7 dans lesquels la couche à base de PVDF comme constituants principaux 75 à 85 parties de PVDF pour respectivement 25 à 15 parties de PMMA.

20

9        Films selon l'une quelconque des revendications 6 à 8 dans lesquels l'épaisseur de la couche de PVDF est avantageusement comprise entre 2 et 50 µm et celle de la composition coextrudable entre 10 et 100 µm.

25

10      Films coextrudés comprenant dans l'ordre :

- une couche coextrudable de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 (la couche adhésive),
- une couche disposée contre la couche coextrudable et comprenant comme constituants principaux 50 à 75 parties de PVDF pour respectivement 50 à 25 parties de PMMA,
- une couche (appelée aussi couche extérieure) comprenant comme constituants principaux 75 à 100 parties de PVDF pour respectivement 25 à 0 parties de PMMA.

30

11 films selon la revendication 10 dans lesquels la couche disposée contre la couche coextrudable comprend comme constituants principaux 50 à 65 parties de PVDF pour respectivement 50 à 35 parties de PMMA.

5

12 Films selon la revendication 10 ou 11 dans lesquels la couche extérieure comprend comme constituants principaux 85 à 100 parties de PVDF pour respectivement 15 à 0 parties de PMMA.

10

13 films selon l'une quelconque des revendications 10 à 12 dans lesquels l'épaisseur de la couche de composition coextrudable est avantageusement comprise entre 10 et 100 µm et celle de chacune des autres couches est avantageusement comprise entre 2 et 50µm.

15

14 Substrats revêtus d'un film selon l'une quelconque des revendications 6 à 13, la composition coextrudable étant disposée contre le substrat.

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**cerfa**  
N° 11235\*02

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1... / 2..**

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260859

<b>Vos références pour ce dossier</b> <i>( facultatif )</i>		HN/fo - AM 1871	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>			
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)  COMPOSITION COEXTRUDABLE AVEC LE PVDF			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>			
ATOFINA 4/8, cours Michelet 92800 PUTEAUX			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		BONNET	
Prénoms		Anthony	
Adresse	Rue	26, rue des Terriers	
	Code postal et ville	27470	SERQUIGNY
Société d'appartenance <i>( facultatif )</i>			
Nom		BEAUME	
Prénoms		François	
Adresse	Rue	3, rue Léon Puel	
	Code postal et ville	27300	BERNAY
Société d'appartenance <i>( facultatif )</i>			
Nom		LOYEN	
Prénoms		Karine	
Adresse	Rue	4, impasse des Places	
	Code postal et ville	27500	PONT AUDEMENR
Société d'appartenance <i>( facultatif )</i>			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b>			
<b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b>			
<b>OU DU MANDATAIRE</b>			
<b>( Nom et qualité du signataire )</b>			
Paris-la-Défense, le 19 juillet 2002			
Henry NEEL			
Mandataire L.422.5			
PP.351			

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**cerfa**  
N° 11235\*02

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2.. / 2..**

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

09 113 W , 260889

<b>Vos références pour ce dossier</b> <i>( facultatif )</i>		IIN/fo - AM 1871	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>			
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)  COMPOSITION COEXTRUDABLE AVEC LE PVDF			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>			
ATOFINA 4/8, cours Michelet 92800 PUTEAUX			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		TRIBALLIER	
Prénoms		Karine	
Adresse	Rue	10, chemin du Bois d'Alençon	
	Code postal et ville	27300	BERNAY
Société d'appartenance <i>( facultatif )</i>			
Nom		SILAGY	
Prénoms		David	
Adresse	Rue	6, rue du 19 mars 1962	
	Code postal et ville	27000	EVREUX
Société d'appartenance <i>( facultatif )</i>			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance <i>( facultatif )</i>			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> <b>( Nom et qualité du signataire )</b> Paris-la-Défense, le 19 juillet 2002 Henry NEEL Mandataire L.422.5 PP.351			